

⑫ 公開特許公報(A) 平1-320219

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月26日

C 01 F 5/02
C 08 K 9/02

KCN

6939-4G
6770-4J

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑭ 発明の名称 シリカ被覆水酸化マグネシウム及びその製造法

⑮ 特 願 昭63-153552

⑯ 出 願 昭63(1988)6月23日

⑰ 発 明 者 伊 勢 陽 太 郎 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社
研究開発部内⑱ 発 明 者 飯 島 敏 夫 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社
研究開発部内⑲ 発 明 者 柏 瀬 弘 之 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社
研究開発部内

⑳ 出 願 人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

シリカ被覆水酸化マグネシウム及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 結晶性水酸化マグネシウムの粒子表面が微細な不定形シリカで沈積されてなるシリカ被覆水酸化マグネシウム。

2. 結晶性水酸化マグネシウムの粒子表面に微細な不定形シリカをSiO₂として該粒子のBET比表面積1m²/g当たり0.25~2.0重量%の量で沈積されてなるシリカ被覆水酸化マグネシウム。

3. シリカ被覆水酸化マグネシウムの2モル/lの酢酸水溶液の室温における結晶性水酸化マグネシウムの溶出率が10重量%以下である請求項1または2記載のシリカ被覆水酸化マグネシウム。

4. 結晶性水酸化マグネシウムは粉末X線回折法により測定した[001]面と[101]面の回折線の強度比[001]/[101]が0.7~1.3の範囲にあり、且つBET比表面積が1~20m²/

gである請求項1ないし3のいずれか1項記載のシリカ被覆水酸化マグネシウム。

5. 結晶性水酸化マグネシウムは電子顕微鏡観察に基づく1次粒子が平均粒径で0.1~2.5μmにあり且つ厚みと丸味を帯びた粒子からなる請求項1ないし4のいずれか1項記載のシリカ被覆水酸化マグネシウム。

6. 結晶性水酸化マグネシウムのアルカリ性スラリーに温度80~100℃の攪拌下で微細な不定形シリカの沈積処理を施すことを特徴とするシリカ被覆水酸化マグネシウムの製造法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は合成樹脂に配合して難燃化するために用いられるシリカ被覆水酸化マグネシウムに関し、特に、電線被覆用合成樹脂の難燃化剤として有用なものである。

【従来の技術】

現在、各種の合成樹脂に対する難燃化の要求はその各種の使用分野から強く望まれているが、そ

の中で無害且つ安価な難燃剤として水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物が用いられている。

しかしながら、一般に水酸化マグネシウムは微細粒子が多数アグロメレートしたものであって、これを合成樹脂に配合しても分散性が著しく悪い。

従って、通常は分散性を改善するためのオレイン酸またはステアリン酸などの高級脂肪酸またはその塩にて表面処理が施されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

このようにして表面処理された水酸化マグネシウムは合成樹脂に練り込まれて使用されるが、長期間にわたって空気中の水分及び炭酸ガス等の作用を受け、水酸化マグネシウムが塩基性炭酸マグネシウムないし炭酸マグネシウムに変化し、難燃剤としての機能が果たせないばかりか、成形物の表面に白い粉(チョーキング)となって表れ、美観を損ねる等の経時変化に伴う劣化が重要な問題となっている。

〔課題を解決するための手段〕

質のものであれば特に限定されるものではなく、通常の六角板状結晶を有する結晶性水酸化マグネシウムから下記の特徴を有する粒子状の結晶性水酸化マグネシウムのいずれをも使用することができる。

特に、結晶性水酸化マグネシウムとしては粉末X線回折法により測定した $[001]$ 面と $[101]$ 面の回折線の強度比 $[001]/[101]$ が $0.7 \sim 1.3$ の範囲にあり、且つBET比表面積が $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であることにより特徴付けられるものを有利に使用することができる。この結晶性水酸化マグネシウムは電子顕微鏡観察に基づく1次粒子が平均粒径で $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ にあり且つ厚みと丸味を帯びた粒子であることから更に特徴付けられる。

六角板状の結晶構造を有する結晶性水酸化マグネシウムは例えば塩化マグネシウム水溶液に水酸化ナトリウムを添加して水熱処理することにより製造することができる。また、粒子状の結晶構造を有する結晶性水酸化マグネシウムは例えばアル

本発明は係る問題を解決することにより、水酸化マグネシウム粒子の表面をシリカで被覆することによって耐性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は結晶性水酸化マグネシウムの粒子表面が微細な不定形シリカで沈積されてなるシリカ被覆水酸化マグネシウムに係る。

更に、本発明は結晶性水酸化マグネシウムのアルカリ性スラリーに温度 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ の攪拌下で微細な不定形シリカの沈積処理を施すことを特徴とするシリカ被覆水酸化マグネシウムの製造法に係る。

〔作用〕

本発明のシリカ被覆水酸化マグネシウムを製造するに当たり、水酸化マグネシウム表面へのシリカ処理は水性スラリー系で行なわれ、その基本はこのスラリー系に微細な不定形シリカを析出させ、それを水酸化マグネシウム粒子の表面へ沈着被覆させることにある。

本発明の原料となる水酸化マグネシウムは結晶

カリ水溶液にマグネシウム塩水溶液を添加して得られる非常に微細な水酸化マグネシウムを所定の条件下でオートクレーブ中で加熱熟成することにより得ることができる。

原料となる結晶性水酸化マグネシウムは合成後の湿ったままのものであってもよいが、水に分散し、必要に応じてホモジナイザー等の分散機を通過させ、より良い分散状態を造ることが好ましい。水酸化マグネシウムの分散濃度は $5 \sim 20\%$ 程度が好ましく、 10% 程度が最適であるが、攪拌できる範囲ならば分散濃度は特に限定されるものではない。

シリカ源としては珪酸ナトリウム及びアルコキシシラン類が使用される。

本発明のシリカ被覆水酸化ナトリウムの製造方法としては、珪酸ナトリウムを使用する場合には以下の方法を使用することができる。

(イ)水酸化マグネシウム分散液に珪酸ナトリウム溶液を加え、次に、酸を加えてシリカを析出させる方法：

(ロ)水酸化ナトリウム分散液に珪酸ナトリウム溶液と酸の水溶液を同時に添加する方法;

(ハ)珪酸ナトリウム水溶液に酸を添加して中和した溶液を水酸化マグネシウム分散液に添加する方法;

(ニ)珪酸ナトリウム水溶液をカチオンイオン交換樹脂によって処理された活性珪酸水溶液を水酸化マグネシウム分散液に添加する方法。

アルコキシシランを使用する場合は、アルコキシシランをアルコールで希釈して水酸化マグネシウム分散液に添加すればよい。

いずれの場合においても水酸化マグネシウムのシリカ被覆処理に際して温度は80~100℃の範囲が有効である。また、添加速度はなるべくゆっくりの方が良い結果を示すが、実用的には30分ないし3時間程度の時間で添加すればよい。また、処理スラリーは少なくともアルカリ性であり、好ましくはpH 8~10がよい。

以上の条件外では多孔質のゲル状シリカが析出して効果的な水酸化マグネシウムの微細な不定形

シリカによる被覆を行なうことができない。

シリカの被覆量は水酸化マグネシウムの比表面積にも関係し、水酸化マグネシウムの比表面積が小さい程シリカの量は少なくてよく、また、単位体積当たりの比表面積が小さい程例えば球に近い粒子である程少ないシリカ量で効果的にシリカ被覆を施すことができる。実際には、水酸化マグネシウムの比表面積1 m^2 当たりのシリカ量は約0.25重量%から効果が現れ、0.35重量%以上であればかなり良い結果が得られる。上限は水酸化マグネシウムの比表面積1 m^2 当たり2.0重量%程度までであり、これ以上のシリカを被覆すると難燃剤としての有効成分である水酸化マグネシウムが減少することになるために好ましくない。例えば10 m^2/g の比表面積をもつ水酸化マグネシウムの場合には実用的にはシリカ被覆量は2.5~20重量%となる。

また、本発明のシリカ被覆水酸化マグネシウムは2モル/lの酢酸水溶液の室温における結晶性水酸化マグネシウムの溶出率が10重量%以下で

あることが好ましい。この理由は微細な不定形シリカ粒子による水酸化マグネシウムの被覆が実質的になされ、使用の際の安定性が付与されるからである。

シリカ被覆を施した水酸化マグネシウムは合成樹脂への分散性をより付与するため、所望により界面活性剤あるいは水可溶性の金属石鹸等で表面処理を行なった後、常法により水洗、濾過、乾燥、粉碎して製品とする。

なお、金属石鹸としてステアリン酸塩、オレイン酸塩、パルミチン酸塩、リノール酸塩、リシノール酸塩、ラウリン酸塩、カプリル酸塩、モンタン酸塩、アラギン酸塩、ミリスチン酸塩、ベヘニン酸塩等が用いられる。

界面活性剤はアルキル基の炭素数が7~18個のモノアルキルまたはアルキル第4級アンモニウム塩、炭素数が8~18個の脂肪アミン酢酸塩、非イオン系のものが用いられる。

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明のシリカ被覆水酸

化マグネシウムを更に説明する。

実施例1

BET方による比表面積11.2 m^2/g の結晶性水酸化マグネシウム18.8gを少量のアルカリ剤と共にミキサーを使用して5分間分散した。得られた水酸化マグネシウム分散液のpHは10.1であった。

次に、市販の3号珪酸ナトリウム41.4gに水を加えて約500 ml とした。この3号珪酸ナトリウム水溶液の約50 ml を前記水酸化マグネシウム分散液中に添加して攪拌しながら昇温して90℃とした。また、9.7%の硫酸64.1 ml を500 ml のビーカーに秤り取り、水を加えて約500 ml とした。

90℃に保った水酸化マグネシウム分散液を攪拌しながら希釈3号珪酸ナトリウム水溶液と硫酸水溶液とを同じ流速で滴下する。硫酸水溶液を添加し終えるまでの時間は1時間32分であった。その後、30分間攪拌を続け、反応を完結させる。冷却後、常法により水洗、濾過、乾燥、粉碎して

シリカ被覆水酸化マグネシウムを得、これを試料①とする。なお、このシリカ被覆水酸化マグネシウムは1^m当たりのシリカ量は0.54%であった。

実施例2

BET法による比表面積4.5^m/gの結晶性水酸化マグネシウム194gを3lのビーカーに取り、水約2lを加えて実験用ホモジナイザーを使用して30分間分散させた。次に、市販の3号珪酸ナトリウム20.7gに水を加えて約200mlとする。この溶液を強酸性カチオン交換樹脂(アンバーライトIR-120B)に通しながら1分間約2mlの流速で95℃に加温し、攪拌した水酸化マグネシウム分散液に滴下した。その後、強酸性カチオン交換樹脂に水を通してシリカ分を洗った。更に、約30分間加熱攪拌を続けてシリカ皮膜の形成を完結させた。冷却後、常法により水洗、濾別、乾燥、粉碎してシリカ被覆水酸化マグネシウムを得、これを試料②とする。なお、このシリカ被覆水酸化マグネシウムは1^m当たりのシリカ量は

1932gを3lのビーカーに秤り取り、攪拌しながら95℃に加温する。

次に、5.0重量%の硫酸124.4gに3号珪酸ナトリウム41.4gを約150mlに希釈した水溶液を加えた溶液を、95℃に加温した水酸化マグネシウム分散液に滴下した。滴下に要した時間は1時間36分であった。滴下終了後、そのまま攪拌を1時間続けて皮膜の形成を完結させた。

冷却後、水洗、濾過、乾燥、粉碎してシリカ被覆水酸化マグネシウムを得、これを試料④とする。なお、このシリカ被覆水酸化マグネシウムは1^m当たりのシリカ量は0.71%であった。

上記実施例1~4で得られたシリカ被覆水酸化マグネシウムのシリカ皮膜の良否を以下に記載する試験方法で比較した。

(1)耐酸性の評価

200mlの共性付三角フラスコに試料2.0gを秤り取り、50mlのメスピペットで水を加えて分散させる。次に、2モル/lの酢酸水溶液をメスピペットで50ml加え、室温で1時間攪拌とする。

0.67%であった。

実施例3

BET法による比表面積6.8^m/gの結晶性水酸化マグネシウム200gをミキサーを使用して分散させ、ミキサーカップ等に付着した水酸化マグネシウムを洗い落として全量を約2lとした。少量のアルカリ剤を添加したこの水酸化マグネシウム分散液を攪拌しながら95℃に加温し、これに95%の珪酸エチル(テトラエトキシシラン)36.5gにエチルアルコールを加えて約200mlとした溶液を2ml/分の速度で滴下した。珪酸エチルの添加終了後、更に45分間加温、攪拌を続けて皮膜の形成を完結させた。冷却後、固液分離、乾燥、粉碎してシリカ被覆水酸化マグネシウム粉碎を得た。この試料を③とする。なお、このシリカ被覆水酸化マグネシウムは1^m当たりのシリカ量は0.86%であった。

実施例4

BET法による比表面積8.5^m/gの9.73重量%の結晶性水酸化マグネシウムスラリー

攪拌速度は300回/分、攪拌巾は約4cmとする。

次に、東洋濾紙製の濾紙5Cを2枚重ねて乾式濾過し、初めの約15mlを捨て、残りの濾紙を直接または適当に分取してMgを定量し、次式によって水酸化マグネシウムの溶出率を求めて耐酸性を評価する。

$$\text{溶出率(\%)} = \frac{\text{溶出したマグネシウム量}}{\text{全マグネシウム量}} \times 100$$

得られた結果を以下の第1表に記載する。

(2)耐炭酸化性の評価

直径30mm、長さ500mmのガラス管の中央に磁製ポートに入れた試料2gを置き、ガラス管内空気をバージュした後、炭酸ガスで充滿する。

その後、管の一方の口より水中をバブルさせて出る温った炭酸ガスを約5ml/分の速度で室温において96時間滴入させた後、粉末X線回折により試料の変化を調べる。

他方、試料を5規定HClにて分解してガスの発生の有無を調べる。

第 1 表

試験番号	耐蝕性 溶出率(%)	耐炭酸化性		ガス発生の有無
		粉末X線回折	炭酸化	
①	3.64	炭化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	炭化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	無
②	0.80	炭化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	炭化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	無
③	1.86	炭化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	炭化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	無
④	2.52	炭化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	炭化せず(水酸化マグネシウム以外の回折線は全くなし)	無
⑤	100(全量溶解)	炭化あり(水酸化マグネシウム以外の回折線が認められる)	炭化あり(水酸化マグネシウム以外の回折線が認められる)	有
⑥	100(全量溶解)	炭化あり(水酸化マグネシウム以外の回折線が認められる)	炭化あり(水酸化マグネシウム以外の回折線が認められる)	有
⑦	100(全量溶解)	炭化あり(水酸化マグネシウム以外の回折線が認められる)	炭化あり(水酸化マグネシウム以外の回折線が認められる)	有

第1表中、①～④はそれぞれ対応する未シリカ被覆品を表す。

手続補正書

昭和63年7月25日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第153552号

2. 発明の名称

シリカ被覆水酸化マグネシウム及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本化学工業株式会社

4. 代理人 〒100

住所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号

丸の内ビルディング4階

電話・東京(216)5811〔代表〕

氏名 (5787)弁護士 曾我道照

5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

第1表から判るように、本発明のシリカ被覆水酸化マグネシウムは耐蝕性及び耐炭酸化性が著しく優れており、安定性を有するものであった。

〔発明の効果〕

本発明のシリカ被覆水酸化マグネシウムは耐蝕性及び耐炭酸化性など外部刺激に対し優れた安定性を有す。また、分散性も良好である。

従って、合成樹脂等の難燃剤として好適に使用することができる。

また、本発明に係る方法によれば、このような安定性のあるシリカ被覆水酸化マグネシウムを工業的に有利に製造することができる。

特許出願人 日本化学工業株式会社

代理人 曾我道照

6. 補正の内容

(1) 明細書第6頁15行の「ナトリウム」を「マグネシウム」と補正する。

(2) 同第7頁第15行の「くりま」を「くりの」と補正する。

(3) 同10頁第12行の「9.7%の硫酸64.1ml」を「9.7重量%の硫酸64.1g」と補正する。

方式査

第1表

